Kritische Studien

über die

chemischen Untersuchungsmethoden der Pfefferfrucht zum Zwecke der Beurtheilung der Reinheit.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hochlöblichen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Hermann Röttger,
aus West-Rhauderfehn.

München.
Druck von R. Oldenbourg.
1886.

Kritische Studien

über die

chemischen Untersuchungsmethoden der Pfefferfrucht zum Zwecke der Beurtheilung der Reinheit.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hochlöblichen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Hermann Röttger,
aus West-Rhauderfehn.

München.
Druck von R. Oldenbourg
1886.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen unter Leitung von Professor Dr. A. Hilger ausgeführt.

Das lebhafte Interesse, welches dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung von allen Kreisen der menschlichen Gesellschaft zugewendet wird, vielfach bethätigt durch unsere Gesetzgebung, durch Errichtung öffentlicher Untersuchungsanstalten, theils von Seiten des Staates, theils von Provinzen und Gemeindecorporationen, muss den Sachverständigen veranlassen, vor allem zuverlässige Methoden der Untersuchung und Beurtheilung der Lebensmittel festzustellen und die noch reichlich vorhandenen Lücken auf diesem Gebiete auszufüllen. In der That haben auch die letzten fünf Jahre in dieser Richtung Erfolge aufzuweisen, wie solches unbedingt beispielsweise für Wein und Bier zugegeben werden muss. Anders verhält sich die Sache bei einer Klasse von Genussmitteln, den Gewürzen, bei denen wohl in Betreff der mikroskopischen Untersuchung Zuverlässiges geschaffen ist, die Frage hinsichtlich der Bedeutung der chemischen Prüfung jedoch noch der Beantwortung bedarf.

Nachstehende Arbeit, im Sommer 1884 im Universitätslaboratorium für angewandte Chemie auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professors Dr. A. Hilger in Erlangen unternommen, soll nun gerade in dieser Richtung einen Beitrag zur Vervollständigung unserer Kenntnisse über die Gewürze, und zwar zunächst über den Pfeffer liefern.

Sei es mir an dieser Stelle gestattet, dem hochverehrten Herrn Professor Dr. A. Hilger meinen innigsten Dank auszu-

sprechen für den freundlichst ertheilten Rath und Beistand sowohl, wie für die gütige Ueberlassung des mühevoll gesammelten Materiales.

Die unternommenen Versuchsreihen wurden zur Beantwortung folgender Fragen benützt:

1. Sind die bisher zum Zwecke der alkoholischen und ätherischen Extractbestimmung benutzten Methoden zuverlässig, und sind die Resultate überhaupt geeignet zur Beurteilung der Güte und Reinheit der Pfefferproben des Handels?

2. Können die Mineralbestandtheile des Pfeffers, des schwarzen wie des weissen, in ihren Mengenverhältnissen als Bestandtheile der Pfefferasche Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Güte bieten? Welche Zusammensetzung besitzen überhaupt die Pfefferaschen?

3. Welche Piperinmengen sind in den Pfeffersorten zu finden? Sind die Mengen je nach Herkunft, Alter der Frucht möglichst constant, und lassen sich diese Zahlen zur Beurtheilung der Reinheit benützen?

Zunächst folgen, da bei der Darstellung der monographische Charakter gewahrt sein soll, einige pharmakognostisch-botanische Betrachtungen, denen sich eine Literaturübersicht über die Arbeiten anreiht, welche dazu bestimmt waren, die chemische Beschaffenheit des Pfeffers, sowie die chemischen Untersuchungsmethoden kritisch zu beleuchten.

Bereits[1]) in alten indischen Epen z. B. Râmâyana wird der Pfeffer erwähnt. Im Sanskrit heisst er Pippali. Theophrast (gest. 285 v. Chr.) schreibt über die medicinischen Wirkungen des runden und des langen Pfeffers. Plinius, d. Aeltere (kam 79 n. Chr. beim Ausbruche des Vesuvs um) theilt mit, dass in Rom 1 Pfund schwarzen Pfeffers für 4, weissen Pfeffers für 7 und

1) Zum Folgenden wurde besonders nachstehende Literatur angezogen: F. A. Flückiger, Pharmakognosie des Pflanzenreiches. A. Vogl, Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche. A. H. Hassal, food, its adulterations and the methods for their detection. W. Blyth, foods, their composition and analysis. E. Baudrimont, Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires. F. Hanausek, Nahrungs- und Genussmittel aus dem Pflanzenreiche.

langen Pfeffers für 15 Denare verkauft wurde. Als Alarich im Jahre 408 Rom belagerte, erhielt er als Lösegeld nebst anderem auch 3000 Pfund Pfeffer. Im Mittelalter erlangte der Pfeffer sogar die Bedeutung von Geld, und Steuern, Zölle, Geschenke, Lösegelder wurden allgemein mit Pfeffer bezahlt. Dennoch hatte bis dahin wohl kaum ein Abendländer das Pfefferland mit eigenen Augen gesehen; der erste war muthmaasslich der Venetianer Marco Polo, welcher gegen Ende des 13. Jahrhunderts dorthin kam und einige Kunde über das Land und sein Product brachte. In der Handelsgeschichte Venedigs nahm der Pfeffer zu jener Zeit einen hervorragenden Platz ein. Gegen Ende des 15. Jahrhunderts umschiffte der Portugiese Vasco de Gama das Cap, kam 1498 an das Pfefferland und kehrte 1503 mit 5000 Tonnen Pfeffers und anderen Gewürzes nach Lissabon zurück. Mit der Entdeckung des Seeweges nach Indien sank der Preis des Pfeffers. 1504 wurde bereits Pfeffer von den Portugiesen nach London gebracht und dann auch nach Antwerpen, von wo aus nun auch die deutschen Kaufleute ihre Gewürze bezogen. Zur Zeit sind die Hauptmärkte in London, Amsterdam und Hamburg.

Der Pfefferimport nach London beträgt jährlich über 20 Mill. Kilogramm; nach Frankreich gehen 3—5 Mill., nach Hamburg ca. 2 Mill., in die Vereinigten Staaten 3 Mill. Am meisten erhält China; im Jahre 1879 wurden in Hankow allein 24 804 Pikuls (1 Pikul = 60,47 kg) eingeführt.

Der schwarze Pfeffer stellt die getrocknete, unreife Beerenfrucht von Piper nigrum dar, einer Pflanze aus der Familie der Piperaceen.

Die Piperaceen sind fast durchweg kraut- oder strauchartige Pflanzen, als deren typische Repräsentanten Piper nigrum, Charica officinarum und Cubeba officinalis anzuführen sind. Sie wachsen ausschliesslich in den Tropen. Die Zahl der Gattungen beträgt gegen acht, die der Arten ca. tausend. Alle hierher gehörigen Pflanzen sind wegen ihres Gehaltes an einem scharfen Harz und ätherischem Oel als Gewürz- und Arzneipflanzen ausgezeichnet. Der schwarze Pfefferstrauch, Piper nigrum L., wächst auf der Malabarküste, auf Malacca, Pulo Penang, Sumatra und auf den

übrigen Sundainseln und Philippinen. Er ist eine kletternde Pflanze, die bis zu 7—10 m Höhe erreicht. Wo er angepflanzt ist, wird er aber bis zu 3—4 m zurückgehalten, weil er in dieser Grösse die meiste Frucht trägt. Im 3. Jahre bringt der Strauch die erste Frucht; die ergiebigste Ernte (ca. 5 kg) gibt er vom 7.—10. Jahre.

Der fingerdicke, knotig gegliederte Strauch hat ovale, wechselständige, lederartige, 5—7 nervige Blätter, die eine Länge von 15—16 cm erreichen und von einem 1½ cm langen Stiele getragen werden. Er wird an Stangen (wie der Hopfen) cultivirt, an denen er vermittelst Luftwurzeln, welche an den Knoten ausschlagen, emporklimmt. Die Früchte wachsen an blattgegenständigen, herabhängenden Aehren, welche fast die Länge der Blätter erhalten. Jede Aehre hat 20—30 kugelige, einsamige Beeren von ca. 5 bis 6 mm Durchmesser. Die Beeren sind anfangs grün gefärbt. Je mehr sie sich dem Reifezustand nähern, geht die grüne Färbung in Roth und schliesslich in Gelb über. Fangen einige Beeren an, diese rothe Färbung zu zeigen, dann werden die Aehren gelesen und auf Matten an der Sonne getrocknet. Die Beeren werden nach und nach schwarz, und ihre Oberhaut erhält das bekannte runzelige Aussehen. Die Körner werden schliesslich mit der Hand von den Stengeln befreit.

Im Handel unterscheidet man verschiedene Sorten Pfeffer. Zunächst trennt man den Pfeffer nach der Schwere, die durch den Reifezustand des Kornes bedingt ist, in drei Sorten:

1. den harten oder schweren schwarzen Pfeffer, welcher sehr harte, dunkelbraune, seicht gerunzelte, runde Körner besitzt;

2. den halbharten schwarzen Pfeffer mit schwerem, graubraunen, stärker gerunzelten, kleineren Korn und zerbrechlicher Schale;

3. den leichten schwarzen Pfeffer, dessen Korn sehr leicht, grauschwarz, kantig und leicht zerbrechlich ist.

Sodann unterscheidet man zahlreiche Pfeffersorten nach den Productionsländern und nach den Ausfuhrorten. So z. B. den Malabarpfeffer, welcher die am meisten geschätzte Sorte dar-

stellt. Derselbe ist von braunschwarzer Farbe, frei von Stielen und fast frei von Staub.

Der Penangpfeffer ist braunschwarz, hat grössere Körner als der Malabarpfeffer, ist frei von Stielen aber sehr staubig.

Der Sumatrapfeffer, die billigste Sorte, ist von schwarzer Farbe, mit Stielen gemischt und enthält viel Staub. Vom Tellicherrypfeffer, der als weisser Pfeffer sehr geschätzt ist, unterscheidet man zwei Sorten, den grossen, feineren Tellicherrypfeffer und den kleinen corianderähnlichen Coriander-Tellicherry. Der Tellicherrypfeffer ist seiner weissen Farbe wegen sehr beliebt, aber auch theurer wie jeder andere. Der weisse Coriander-Tellicherrypfeffer ist runzelig.

Ferner kennt man noch: Singapore-, Lampong-, Aleppi-, Borneopfeffer u. a.

Als die grössten Ausfuhrorte sind wohl Singapore und Penang bekannt, weshalb auch diese Sorten im Handel am meisten vorkommen.

Im Jahre 1879 wurden in Singapore 213028 Pikuls (1 Pikul ist 60,47 kg) verschifft; im Jahre 1880 nur 66 333 Pikuls. Die Einfuhr an Pfeffer hat in den letzten Jahren bedeutend abgenommen, ein Umstand, der wohl in der Steigerung des Paprikahandels seinen Grund hat.

Der weisse Pfeffer stammt von derselben Pflanze, von welcher der schwarze kommt. Er ist nichts anders als der reife, durch gewisse Manipulationen seiner Fruchthaut beraubte schwarze Pfeffer, der reife, geschälte Samen. Man stellt ihn in der Weise dar, dass man die reifen Früchte des Pfefferstrauchs ca. 14 Tage in Meer- oder Kalkwasser legt. Dadurch wird die Oberhaut und die Mittelschicht des Korns gelockert. Man trocknet dann an der Sonne und reinigt die Früchte durch Reiben zwischen den Händen von den Schalen. Da auf diese Weise die ölführenden Schichten der Fruchthaut entfernt werden, ist der Geschmack des weissen Pfeffers milder als der des schwarzen.

Wenngleich der Unterschied zwischen den einzelnen Pfeffersorten deutlich genug hervortritt, so ist es doch mindestens äusserst schwierig, eine einzelne Sorte zu identificiren. Kaufleute urtheilen

daher nicht so sehr nach dem Augenschein als nach dem Gewicht, welches sie durch einfaches Wägen in der Hand abschätzen. Hundert Pfefferkörner wiegen nach W. Blyth 4,5—6,2 g.

Anatomischer Bau des Pfefferkorns.

Der kugelige Same ist mit einem dünnen Fruchtgehäuse, pericarpium, umkleidet. Der Same selbst, nochmals von einer zarten, braunrothen Schale umschlossen, enthält nach der Peripherie zu grünliches, hornartiges, im Innern weisses mehliges Eiweiss, welches im Centrum eine Höhlung besitzt. Der Embryo ist wegen der frühen Einsammlung der Körner meist nicht entwickelt; an seiner Stelle findet man an der Spitze eine kleine Höhlung.

Die äussere Gewebsschicht des Pfefferkorns besteht aus verschiedenen Zelllagen, aus der Oberhaut, der Steinzellenschicht und der Mittelschicht, welch' letztere wieder aus verschiedenen Schichten zusammengesetzt ist.

Die Oberhaut (epidermis, cuticula) bilden gelbliche, schwach buchtige, getüpfelte Tafelzellen; im Querschnitt erscheint deren Lumen rundlich rechteckig. Sodann folgt eine Schicht vertical gestellter, sehr verdickter Steinzellen, welche eine kleine centrale Höhle besitzen, von der aus kleine Kanäle nach allen Seiten hin der Peripherie zulaufen. Diese Steinzellen sind 0,009—0,018 mm lang, von braunrother Farbe, erscheinen von der Seite gesehen oft mehr als zweimal so lang wie breit und ragen theilweis mit ihren spitzen Enden in die folgende Gewebeschicht, die Mittelschicht. Aufrecht gesehen erscheinen die Steinzellen oval, nur wenig länger als breit. Die Höhlung enthält meistens dunkelbraunes Harz.

Die Mittelschicht (mesocarpium) besteht zunächst aus sehr abgeplatteten, tangential gestreckten Zellen, welche kleine Stärkekörner und Oeltropfen einschliessen. Diese eingeschrumpfte Parenchymschicht bedingt das runzelige Aussehen des Pfefferkorns. An diese Schicht schliesst sich ein wiederum tangential gestrecktes Prosenchymgewebe mit Spiralgefässen, und nun folgt das Endocarp, welches aus polyedrischen Zellen besteht, die, je mehr sie

sich dem Centrum nähern, eine tangential gestreckte Form annehmen. Dies Endocarp ist der Hauptsitz der Oel- und Harzzellen.

Der Same ist durch zwei Schichten vom Pericarp getrennt. Die erste Schicht, welche sich eng an das Endocarp anschliesst, wird von einer Reihe kleiner, hellgelb gefärbter, cubischer Zellen gebildet, deren äussere Wandung dünn, deren Seitenwände und Innenwand aber sehr verdickt ist. Die Zellen sind von der Fläche gesehen rundlich, im Querschnitt rechteckig. Die zweite Schicht, die eigentliche Samenhaut, hebt sich durch ihre tief rothbraune Farbe stark von der vorigen ab. Zellconturen lassen sich in ihr nicht unterscheiden. An diese schliesst sich das Sameneiweiss. Dasselbe besteht nach der Peripherie zu aus rechtwinkligen schmalen, nach innen zu aus grösseren, polyedrischen Zellen, die radical angelegt sind. Sie sind im hornartigen Theile mit verkleisterter Stärke, im mehligen Theile mit Stärkekörnern dicht erfüllt, und grosse Oel- und grünes Harz führende Zellen sind in ihnen eingebettet. Die Stärkekörner sind sehr klein (0,008 bis 0,014 mm), vielkantig oder von rundlicher Form; sie haben eine grosse centrale Kernhöhle und Sprunglinien und sind zu dreien und mehreren in Stäbchen oder auch in kugeligen Massen vereinigt. Im hornartigen Theile des Eiweisses findet sich noch ganz kleinkörnige Stärke.

Das Pulver des gemahlenen schwarzen Pfeffers enthält Bruchtheilchen aller vorhin erwähnten Bestandtheile.

In dem Pulver des weissen Pfeffers fehlen die Bestandtheile des Pericarpiums, die Oberhaut, Steinzellen und Mittelschicht. Es ist jedoch einleuchtend, dass die Grenze nicht so genau gezogen werden darf, weil die Beere nicht derartig von der Rinde befreit werden kann, dass nicht hie und da auch einige Fragmente des Fruchtgehäuses in dem Pulver des weissen Pfeffers sich vorfänden.

Literatur-Uebersicht.

Die chemische Zusammensetzung des Pfeffers.

Pelletier[1]) gibt folgendes Bild von der Zusammensetzung des schwarzen Pfeffers:

1. Scharfes Harz,
2. ein flüchtiges Oel, das dem Pfeffer seinen charakteristischen Geschmack und Geruch verleiht,
3. Piperin, ein krystallisirbares Alkaloid,
4. Extractivstoffe,
5. Gummi,
6. Bassorin,
7. Stärke,
8. Aepfelsäure,
9. Weinsäure,
10. Holzfaser,
11. Mineralische Salze.

Eine Analyse von weissem Pfeffer gibt Lucas[2]):

Scharfes Harz und Piperin	16,60 %
Flüchtiges Oel	1,61
Extractivstoffe, Gummi und Salze	12,50
Stärke	18,50
Eiweiss	2,50
Holzfaser	29,00
Wasser und Verlust	19,29
	100,00 %.

Winter Blyth[3]) gibt folgende Zusammensetzung eines Penangpfeffers:

Flüchtiges Oel	1,04 %
Scharfes Harz	1,77
Piperin	5,17
Wasserlösliche Substanz (Gummi, Stärke . . .)	14,74
In Alkohol und Wasser unlösliche Substanzen	67,75
Wasser	9,53
	100,00 %.

1) Ann. Chim. Phys. t. 16 p. 344.
2) Hassall, food, its adulteration and the methods . . . 1876 p. 531.
3) Winter Blyth, foods, their composition and analysis p. 496.

J. König[1]) gibt nachfolgende Tabelle über die Zusammensetzung des Pfeffers:

Wasser	17,01 %
Stickstoffsubstanz . . .	11,99
Flüchtiges, ätherisches Oel	1,12
Fett	8,82
Stickstofffreie Stoffe . .	42,02
Holzfaser	14,49
Asche	4,57.

Das flüchtige Oel verleiht dem Pfeffer den bekannten charakteristischen Geruch und Geschmack. Nach Dumas[2]) hat es ein specifisches Gewicht von 0,86—0,99, einen Siedepunkt von ca. 170° und soll der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechen.

Das Piperin[3]) wurde 1819 von Oerstedt entdeckt. Es findet sich im schwarzen, weissen und langen Pfeffer, in Chavica officinarum und Cubeba Clusii. Nach Landerer[4]) kommt Piperin auch vor in den Beeren von Schinus mollis und nach Bouchardat noch in der Rinde von Liriodendron tulipifera.

Reines Piperin krystallisirt in farblosen, glänzenden, vierseitigen, schief abgestumpften Prismen, es ist geruch- und geschmacklos und reagirt nicht alkalisch, wie die meisten anderen Alkaloide. In unreinem Zustande schmeckt es von anhängendem Harze scharf. Bei 128—129,5° schmilzt das Piperin zu einem gelblichen Oel, das beim Abkühlen harzartig erstarrt. Bei höherer Temperatur zersetzt sich dasselbe.

Piperin ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem nur sehr wenig löslich. Nach Wittstein[5]) löst es sich in kaltem Alkohol zu $^1/_{30}$, in heissem zu gleichen Theilen, in kaltem Aether nur zu $^1/_{100}$. Auch ist es löslich in Essigsäure, in flüchtigen Oelen, in Benzol, Petroleumäther, Ligroin, Chloroform, Kreosot; in Alkalien ist es unlöslich.

1) J. König, die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.
2) Journ. chem. Med. Bd. 11 S. 308.
3) Husemann und Hilger, die Pflanzenstoffe.
4) Viertelj. prakt. Pharm. Bd. 11 S. 72.
5) C. G. Wittstein, Darstellung und Prüfung chem. Präparate.

Nach Strecker[1]) kommt dem Piperin die Formel $C_{17}H_{19}NO_3 = C_5H_{10}N \cdot C_{12}H_9O_3$ zu; es wäre demnach als ein Säurederivat des Piperidius oder Hexahydropyridius mit Piperinsäure zu betrachten. Da es nur einen sehr schwachen, basischen Charakter besitzt, verbindet es sich nicht mit Mineralsäuren und wird von diesen kaum merklich gelöst. Einige Doppelsalze des Piperins sind jedoch bekannt; so das salzsaure Piperinplatinchlorid, dargestellt von Varrentrapp und Wertheim; das salzsaure Piperinquecksilberchlorid (von Hinterberger); salzsaures Piperincadmiumchlorid (Galletley). Nach Anderson[2]) verwandelt sich das Piperin, mit concentrirter Salpetersäure behandelt, in ein orangerothes Harz, welches sich mit wässeriger Kalilauge blutroth färbt und beim Kochen mit derselben Piperidin entwickelt.

Alkoholische Kalilauge zersetzt das Piperin bei längerem Erhitzen in Piperidin und piperinsaures Kali (v. Babo und Keller).

Wässerige Kalilauge bewirkt selbst beim Erhitzen damit keine Zersetzung (Gerhardt).

Das Harz hat einen äusserst scharfen Geschmack; es ist löslich in Alkohol und Aether; in flüchtigem Oel ist es unlöslich.

Die Asche des Pfeffers ist von W. Blyth[3]) untersucht. Derselbe fand in 100 g Asche einer Probe Tellicherripfeffers:

Kali	24,380 g
Natron	3,226
Magnesia	13,000
Kalk	11,600
Eisenoxyd	0,300
Phosphorsäure	8,470
Schwefelsäure	9,613
Chlor	7,570
Kohlensäure	14,000
Sand	6,530

1) Ann. Chem. Pharm.
2) Ann. Chem. Pharm. Bd. 75 S. 82.
3) W. Blyth, foods, their compos. and analyses p. 495.

Nach Blyth ist der Sand der am meisten in seinen Mengenverhältnissen wechselnde Bestandtheil der Pfefferasche; bei einer Probe Penangpfeffer fand er 9 %. Der Gehalt an Phosphorsäure soll sehr constant sein und im Mittel 8,5 % der Asche betragen.

J. König[1]) führt folgende Aschenanalyse auf, die ebenfalls von W. Blyth stammen soll:

Kali	31,36 %
Natron	4,56
Kalk	14,59
Magnesia	16,34
Eisenoxyd	0,38
Phosphorsäure	10,85
Schwefelsäure	12,09
Chlor	9,52

Die Analyse des Pfeffers.

Wassergehalt. Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht durch Trocknen von ca. 1 g Gewürzpulver bei 100 ° C. im Luftbade.

Zahlen über den Wassergehalt von Pfeffersorten finden sich in der Literatur bislang nur wenige. W. Blyth[2]) macht folgende Angaben über den Wassergehalt verschiedener Sorten von schwarzem Pfeffer:

Penang	9,53 %
Tellicherry	12,90
Sumatra	10,10
Malabar	10,54
Trang	11,66

J. König[3]) gibt folgende Zahlen für den Wassergehalt von schwarzem Pfeffer:

19,29 % (Analyse von Lucas).
21,12 » } Analyse von J. König und C. Krauch.
15,65 » }

1) J. König, die menschl. Nahrungs- und Genussmittel II.
2) W. Blyth, foods, their comp. and analysis p. 496.
3) J. König, die menschl. Nahrungs- und Genussmittel.

Asche. Die Bestimmung des Aschengehaltes geschieht nach A. Hilger[1]) in 1—2 g Substanz, welche anfangs bei mässiger Wärme bis zur Verkohlung, dann bei rasch steigernder Hitze verbrannt werden.

A. Hilger gibt den Aschengehalt zu 3—5 % und nimmt als höchste Grenze 6 % an.

Nach H. Egger[2]) ist ein Aschengehalt von 6,5 % bei schwarzem Pfeffer noch zulässig.

W. Blyth[3]) fand in sechs verschiedenen Pfefferproben nachstehende Ziffern für den Procentgehalt an Asche:

	% der Trockensubstanz	% der lufttrocknen Substanz
Penang	4,189	3,848
Tellicherry . . .	5,77	5,346
Sumatra	4,316	3,334
Malabar	5,195	4,674
Trang	4,775	4,211
Weisser Pfeffer . .	1,120	0,789

Hassall[4]) gibt folgende Zahlen:

für	ganzen,	schwarzen	Pfeffer	4,03	%	Asche	
»	»	»	»	4,33	»	»	
»	»	»	»	3,90	»	»	
»	»	»	»	4,61	»	»	
»	»	»	»	4,01	»	»	
»	»	»	»	3,67	»	»	
für	ganzen,	weissen	Pfeffer	1,73	»	»	
»	»	»	»	0,90	»	»	
»	»	»	»	1,03	»	»	
»	»	»	»	1,14	»	»	
»	»	»	»	0,94	»	»	
»	»	»	»	1,55	»	»	
»	»	»	»	1,56	»	»	

1) v. Pettenkofer u. v. Ziemssen, Handbuch d. Hygiene Bd. 1 S. 271.

2) E. Egger, 1. u. 2. Jahresbericht der Untersuchungsstation des hygien. Instituts der Universität München S. 34.

3) Wiggers u. Husemann, Jahresber. 1874 S. 64.

4) Hassall, food its adulterations . . . p. 539.

Landrin[1]) fand den Aschengehalt im schwarzen Pfeffer bis zu 6 % hinaufsteigend.

C. H. Wolf[2]) fand für schwarzen Pfeffer:

ohne Bezeichnung . . .	3,72 %	Asche
Singapore	3,20 »	»
Batavia	4,93 »	»
Penang	4,74 »	»

für weissen Pfeffer:

ohne Bezeichnung . . .	1,52 %	Asche
Singapore I	1,04 »	»
Singapore II	1,34 »	»

E. Borgmann[3]) theilt für einige Pfeffersorten folgende Ziffern mit:

Schwarzer Penang I . . .	4,591 %	Asche
» » II . .	4,150 »	»
» Sumatra . . .	4,412 »	»
» Singapore . . .	4,421 »	»
» Aleppo	3,271 »	»
Weisser Batavia	0,911 »	»
» Singapore . . .	0,910 »	»
» Penang	1,544 »	»

E. Geissler[4]) macht für einige von ihm untersuchten Pfefferproben folgende Angaben über den Aschengehalt. Er fand im

Batavia	10,94 %	Asche
Penang	4,43 »	»
Singapore	5,93 »	»

Extract. Die Bestimmung des Extractgehaltes kann auf zweifache Weise geschehen, direct und indirect.

a) Methode der directen Bestimmung: Extraction von 5—10 g Gewürzpulver und Trocknen des (alkoholischen oder ätherischen) Auszuges bei einer bestimmten Temperatur.

1) Le moniteur scientifique 3. Ser. t. VI p. 887.
2) Correspondenzbl. d. V. analyt. Chem. II. Jahrg. S. 92.
3) Fresenius, Zeitschrift f. analyt. Chemie XXII S. 535.
4) Pharm. Centralhalle IV. Jahrg. S. 522.

b) Methode der indirecten Bestimmung: Extraction von 5—10 g Pulver mit Alkohol oder Aether; Wägen des getrockneten Rückstandes; Berechnung der Extractmenge aus dem Verluste mit Berücksichtigung des ursprünglichen Wassergehaltes.

In der Literatur finden sich folgende Angaben bezüglich des Extractgehaltes verschiedener Pfefferproben.

W. Blyth[1]) gibt den Procentgehalt an wässerigem Extract in bei 100° C. getrocknetem Pfeffer folgendermassen an:

für Penang	18,33 %	Asche
Tellicherry	16,50 »	»
Sumatra	17,59 »	»
Malabar	20,37 »	»
Trang	18,17 »	»

M. Biechele[2]) hat den in absolutem Alkohol löslichen Extract in der Weise bestimmt, dass er 5 g Gewürzpulver bei ca. 30° trocknete, dann in einem von ihm selbst construirten Apparate extrahirte, den Rückstand bei 100° C. bis zum constanten Gewicht trocknete und dann wog. Derselbe will das Gewürzpulver in höchstens ½ Stunde erschöpft haben. Er gibt folgende Zahlen an:

für schwarzen Pfeffer	19,87 %	Extract
» weissen »	26,87 »	»

E. Geissler[3]) gibt den Extractgehalt

für Batavia-Pfeffer zu	15,31 %
» Penang- » »	14,23 »
» Singapore-Pfeffer zu	11,28 » an.

Die Bestimmungen geschahen nach der directen Methode.

C. H. Wolff[4]) hat Extractbestimmungen nach der directen und indirecten Methode ausgeführt. Er extrahirte 5 g Gewürzpulver in einem Extractionsapparate mit 90 proc. Alkohol. Nach völliger Erschöpfung des Pulvers, was 1 Stunde beansprucht haben soll, wurde der Gewürzpulverrückstand sowohl wie der

1) W. Blyth, foods, their compos. and analysis p. 496.
2) Zeitschr. d. V. analyt. Chemie II. Jahrg. S. 70.
3) Pharmac. Centralhalle IV. Jahrg. S. 522.
4) Zeitschr. d. Vereins anal. Chem. II. Jahrg. S. 92.

Inhalt des Kolbens in tarirte Porzellanschalen gegeben und zunächst im Wasserbade und dann nach 1 Stunde im Luftbade bei 100° C. getrocknet. Darauf wurde unter dem Exsiccator erkalten gelassen und gewogen.

Die ermittelten Zahlen finden sich in nachstehender Tabelle.

	Durch siedenden Alkohol von 0,833 spec. Gew. extrahirbare Gesammtmenge in Procenten berechnet aus d. Differenz des bei 100° C. getrockneten Rückstandes	Alkoholischer Auszug bei 100° C. getrocknet in Procenten	Flüchtige Extractivstoffe des alkoholischen Auszuges bei 100° C. getrocknet (ätherisches Oele) in Procenten. Differenz zwischen a und b
	a.	b.	c.
Schwarzer Pfeffer (ohne Bezeichnung) .	22,268	11,668	10,600
» » Singapore	23,868	10,468	13,400
» » Batavia	24,368	9,768	14,600
» » Penang	25,168	11,588	13,580
Weisser Pfeffer (ohne Bezeichnung) . .	22,416	10,978	11,438
» » Singapore I	26,716	11,312	15,404
» » » II	25,996	11,052	14,944
» » Penang (beschädigt) . .	22,996	8,538	14,458

E. Borgmann[1]) bestimmte ebenfalls den Extractgehalt verschiedener Pfefferproben nach der directen und der indirecten Methode. Derselbe trocknete den ausgezogenen Gewürzrückstand, ohne ihn aus dem Rohr zu entfernen, bis zum constanten Gewichte in einem Wassertrockenschranke. Den alkoholischen Auszug verdampfte Borgmann in einem weithalsigen Glase, das ihm an Stelle des gebräuchlichen weithalsigen Kolbens diente, auf dem Wasserbade und trocknete denselben in einem Strome getrockneten Leuchtgases gleichfalls bis zum constanten Gewicht. Es gelang ihm auf diese Weise das ätherische Oel und die Feuchtigkeit aus dem Extracte innerhalb 6 Stunden vollständig zu verjagen. Die Resultate sind in folgender Tabelle verzeichnet.

1) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. XXII. Jahrg. S. 535.

	Alkohol. Extract aus d. Differenz des bei 100° C. getrockneten Rückstandes	Alkohol. Extract durch Eintrocknen des Auszugs bei 100° C.	Differenz: Aether. Oel und Wasser
Schwarzer Penang I . . .	25,455	12,904	12,551
» » II .	24,932	12,110	12,822
» Sumatra . . .	22,696	10,458	12,238
» Singapore . . .	22,299	11,183	11,277
» Aleppo	21,328	10,732	10,596
Weisser Batavia	21,841	9,511	12,330
» Singapore	21,018	9,250	11,768
» Penang	19,913	9,044	10,869

Aetherisches Oel. Die Bestimmung des ätherischen Oeles wird in folgender Weise vorgenommen. Das Gewürzpulver wird, in Wasser vertheilt, einer sorgfältigen Destillation unterworfen. Das ätherische Oel geht mit den Wasserdämpfen über und kann durch Ausschütteln mit Aether abgeschieden werden, worauf der Aether bei niedriger Temperatur verdunstet wird. Durch einen Zusatz von Chlornatrium zu dem Wasser soll die Abscheidung des ätherischen Oeles befördert werden.

Ueber die Menge des im Pfeffer vorhandenen ätherischen Oeles finden sich nur wenige Angaben.

Lucas fand 1,61 %.

W. Blyth 1,04 %.

J. König und C. Krauch 2,24 und 1,31 % [1]).

Piperin. Zur Bestimmung des Piperins besitzen wir folgende Methoden:

Cazeneuve und Caillol [2]) verfahren folgendermaassen: Gepulverter Pfeffer wird mit seinem doppelten Gewichte gebrannten Kalkes und einer hinreichenden Menge Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, eine Viertelstunde gekocht und dann auf dem Wasserbade eingetrocknet. Die Masse wird sodann fein zerrieben und mit Aether extrahirt. Nach dem freiwilligen Verdunsten des Aethers bleiben gelblichgefärbte Piperinkrystalle zurück.

1) J. König, die menschl. Nahrungs- und Genussmittel I. S. 148.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Ser. t. 25 S. 421.

Nach Pelletier[1]) stellt man das Piperin aus weissem Pfeffer dar, indem man das Pulver mit Alkohol von 0,833 spec. Gew. extrahirt, den Alkohol abdestillirt und den extraktartigen Rückstand mit Kalilauge behandelt, welche das gleichfalls extrahirte Harz löset und unreines, grüngefärbtes Piperin zurücklässt. Dieses wird dann mit Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren mit heissem Alkohol, nöthigenfalls unter Zuhilfenahme von Thierkohle gereinigt.

Wittstein[2]) gibt folgende Vorschrift zur Darstellung des Piperins aus schwarzem Pfeffer. Man erschöpft das Pulver mit kaltem Wasser, digerirt den Rückstand wiederholt mit 80 proc. Alkohol, concentrirt die alkoholischen Auszüge durch Destillation und dampft zur Extractdicke ein. Diesen Extract wäscht man nach mehrtägigem Stehen mit kaltem Wasser aus; das Ungelöste digerirt man unter Zusatz von $^1/_{16}$ des angewendeten Pfeffers an Kalkhydrat 24 Stunden mit Alkohol, dampft das Filtrat zur Krystallisation ein, reinigt die erhaltenen Krystalle durch Zerreiben und Waschen mit Aether und nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle.

W. Blyth[3]) gibt zwei Methoden zur Bestimmung des Piperins an.

1. Der fein gemahlene Pfeffer wird mit starkem Alkohol vollkommen erschöpft, der Alkohol verdunstet und der Rückstand, welcher aus scharfem Harz und Piperin besteht, gewogen. Das Piperin wird dann durch Digestion mit Natriumcarbonat von dem Harze getrennt, indem die Sodalösung das Harz löset und das Piperin ungelöst zurücklässt. Letzteres wird nochmals in Alkohol gelöst, filtrirt, der Alkohol verdunstet und das zurückbleibende Piperin gewogen.

2. Die zweite Methode, welche Blyth der ersteren vorzieht, weicht insoweit von der ersteren ab, als bei derselben das Gewürzpulver nicht mit Alkohol, sondern mit Petroleumäther extrahirt wird. Den erhaltenen Extract reinigt man wie bei der ersten Methode.

1) Poutet, Journ. Chim. med. t. 1 p. 531.
2) Wittstein, Darstellung und Prüfung chem. und pharm. Präparate.
3) W. Blyth, foods, their compos. . . . p. 497.

Die Angaben über die Ausbeute an Piperin gehen sehr auseinander; meistens wird die Menge zu 3—4 % angegeben.

Cazeneuve und Caillol[1]) fanden jedoch für:

Sumatra (Mittel von 4 Proben . .	8,10 %
schwarzen Singapore	7,15
weissen Singapore	9,15
Penang	5,24

W. Blyth[2]) gibt an für

schwarzen Penang	5,570 %
» Tellicherry	4,675
» Sumatra	4,702
» Malabar	4,632
» Trang	4,600
weissen Pfeffer	5,600

I. Versuche über die Methoden und den Werth der Extractbestimmung.

Bei der chemischen Untersuchung der Pfeffersorten zum Zwecke der Prüfung auf Reinheit wurde bisher auf die Feststellung des alkoholischen und ätherischen Extractes Werth gelegt, wenngleich eine allgemeine Methode der Bestimmung nicht vorhanden war und der Sachverständige bei Berücksichtigung der sehr flüchtigen und zersetzbaren Bestandtheile der Pfefferfrucht von vornherein seine Bedenken gegen den Werth einer Feststellung der Extractmengen haben musste. Der Zweck der in folgendem mitgetheilten Versuche war, wie bereits erwähnt, ein Urtheil über den Werth der Extractbestimmung zu erhalten.

Die zu meinen Veruchen dienenden Pfefferproben wurden mir von Herrn Professor Dr. Hilger übergeben und stammten theils aus England (direct bezogen), theils aus Hamburg (der gütigen Vermittelung des Herrn Dr. Wimmel, sowie dem Entgegenkommen des Vorstandes der Hamburger Handelskammer zu verdanken), endlich aus Stuttgart (durch die Firma Gebr. Duvernoy gütigst besorgt).

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 4. Ser. t. 25 p. 422.
2) W. Blyth, foods, their. comp. . . . p. 496.

Die Sorten, welche sämmtlich in ganzen Körnern vorlagen, waren:

1) aus England bezogen:
zwei Proben schwarzen Pfeffers zwei Proben weissen Pfeffers, sämmtlich unbekannter Abstammung;

2) von Hamburg bezogen:

Singapore	1883r	Ernte	(schwarz)
Penang	»	»	»
Singapore	»	»	(weiss)
Penang	»	»	»

3) von Stuttgart:

Malabar	1883r	Ernte	(schwarz)
Singapore	»	»	»
Singapore	1882r	»	»
Penang	1883r	»	»
Lampoug	»	»	»
Acheen	»	»	»
Tellicherry	»	»	»
Penang	»	»	(weiss)
Singapore	»	»	»
Tellicherry	1884r	»	»
Coriander Tellicherry	»	»	»

Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, dass dem weissen Pfeffer manchmal sehr viel Kalk anhängt, was daher rührt, dass die Kerne durch Einlegen in Chlorkalk und Schwefelsäure gebleicht oder auch einfach mit Kalkwasser besprengt sind. Ebenso muss bemerkt werden, dass dem weissen Pfeffer häufig viel schwarzer Pfeffer (bis zu 15 % wurden gefunden) beigemengt war.

Der bei folgenden Versuchen eingeschlagene Weg war folgender:

Den Proben etwa noch beigemengte Stengel, oft auch Steine, bei den weissen Sorten auch die untergemischten schwarzen Pfefferkörner, wurden ausgelesen und die Körner sodann, ohne zuvoriges Abspülen mit Wasser, auf einer Gewürzmühle zerkleinert. Das Pulver wurde in einer flachen Schale 3 Stunden über Schwefelsäure stehen gelassen und darauf von demselben die in Arbeit zu nehmende Menge abgewogen. Zu jeder Bestimmung wurden

ca. 5g Gewürzpulver verwendet. Das Pulver wurde in eine Hülse von nicht zu rauhem Filtrirpapier gegeben, mit etwas Watte bedeckt und die Hülse in einen Soxhlett'schen Extractionsapparat geschoben. Nachdem das tarirte, mit 90 proc. Alkohol oder mit Aether beschickte Kölbchen angefügt war, wurde der Extractionsapparat mit einem Liebig'schen Kühler verbunden und dann die Extractionsflüssigkeit zum Sieden erhitzt. Das Kölbchen wurde so oft durch ein neues ersetzt, bis die Flüssigkeit nichts mehr aus dem Gewürzpulver aufnahm, was durch Wägung des Kölbchens nach Verdunsten des Alkohols bzw. Aethers constatirt wurde. Die vollständige Extraction nahm immer mindestens 38—40 Stunden in Anspruch.

In der 1. Probe (schwarzer Singaporepfeffer, Ernte 1882) wurde der Extractgehalt nach der directen und nach der indirecten Methode bestimmt. Es wurde ein alkoholischer und ein ätherischer Auszug, wie oben geschildert, gemacht und jede dieser Bestimmungen doppelt ausgeführt.

Die Rückstände der Extraction wurden aus dem Apparate genommen, in der Hülse durch Trocknen bei ca. 40° C. vom Alkohol bzw. Aether befreit, sodann vorsichtig in tarirte Trockengläser gebracht, 1 Stunde bei 100° C. im Luftbade getrocknet, darauf 3 Stunden, ohne die Gläschen zu verschliessen, über Schwefelsäure gestellt, gewogen und der Extractgehalt nach König[1]) aus dem Gewichtsverluste unter Rücksichtnahme auf den ursprünglichen Wassergehalt des Pulvers berechnet, wie aus folgendem Beispiel ersehen.

Angewandte Substanz = 5,5295g.
Gewicht des Rückstandes = 4,1490g.

$$5{,}5295 : 4{,}149 = 100 : x$$

x = 75,033 % Rückstand.

Die Differenz von 100 = 24,967 % schliesst aber auch die Wassermenge mit ein = 14,45 %. Man erhält nun die wirklich in Alkohol gelöste Menge nach der Gleichung:

$$x : 100 = 75{,}033 : 85{,}55.$$

1) J. König, die menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.

$x = 87{,}706\%$ Rückstand oder $12{,}294\%$ im Alkohol lösliche Stoffe.

Die alkoholischen bzw. ätherischen Auszüge wurden folgendermaassen behandelt:

Der Alkohol bzw. Aether wurde verdunstet, der rückständige Extract 1 Stunde bei ca. 40° C. getrocknet und gewogen. Dann wurde der Extract noch weitere 1½ Stunden bei 40° C. getrocknet und abermals gewogen. Dieses 1½stündige Trocknen und das darauffolgende Wägen wurde wiederholt, bis die Gewichtsabnahme auf ein Minimum herabgesunken war. Darauf wurden die Kölbchen unter den Recipienten einer Luftpumpe gebracht und Luft durchgesaugt. Nach 2 Stunden wurden dieselben gewogen und diese Operation wurde wiederholt bis Gewichtsconstanz eingetreten war.

Die Resultate dieser Bestimmungen sind in nachstehenden Tabellen I und II aufgezeichnet.

In den übrigen Pfefferproben wurde der Extractgehalt nur nach der indirecten Methode bestimmt, ebenfalls in der oben angegebenen Weise.

Tabelle III zeigt die Resultate dieser Versuche. Die Aetherextractbestimmungen von Nr. 12 und Nr. 13 fehlen, weil von diesen Proben nur sehr wenig Material vorhanden war.

Tabelle I.

Singapore I, extrahirt mit 90proc. Alkohol.

	Gewicht des Extractes	Ab- bzw. Zunahme	Extract in %	
	g	g		
Nach der Verdunstung des Alkohols und 1stünd. Trocknen bei 40° C.	0,7645	—	13,825	Aus d. Rückstande der Extraction berechnen sich 12,294 % Extract.
nach weiterem 1½ stünd. Trocknen bei 40° C.	0,7545	— 0,010	13,645	
nach fernerem 1½stünd. Trocknen bei 40° C.	0,7525	— 0,002	13,608	
nach 2stünd. Stehen unter dem Recipienten der Luftpumpe . . .	0,7715	+ 0,019	13,952	
nach weiterem 2stünd. Stehen unter dem Recipienten	0,7745	+ 0,003	14,006	

Parallel-Versuch.

	Gewicht des Extractes	Ab- bzw. Zunahme	Extract in %	
Nach der Verdunstung des Alkohols und 1 stünd. Trocknen bei 40° C.	g 0,8500	g —	13,835	Aus d. Rückstande der Extraction berechnen sich 12,312 % Extract.
nach weiterem 1½ stünd. Trocknen bei 40° C.	0,8425	— 0,0095	13,713	
nach weiterem 1½ stünd. Trocknen bei 40° C.	0,8350	— 0,0075	13,591	
nach weiterem 1½ stünd. Trocknen bei 40° C.	0,8320	— 0,0030	13,542	
nach 2 stünd. Stehen unter dem Recipienten der Luftpumpe . . .	0,8365	+ 0,0045	13,616	
nach weiterem 2 stünd. Stehen unter dem Recipienten	0,8373	+ 0,0080	13,629	

Tabelle II.

Singapore I. Aether-Extract.

	Gewicht des Extractes	Ab- bzw. Zunahme	Extract in %	
Nach der Verdunstung des Aethers und 1 stünd Trocknen bei 40° C.	g 0,6720	g —	9,686	Aus d. Rückstande der Extraction berechnen sich 7,974 % Extract.
nach weiterem 1½ stünd. Trocknen bei 40° C.	0,6060	— 0,0660	8,734	
nach weiterem 1½ stünd. Trocknen bei 40° C.	0,5835	— 0,0225	8,410	
nach weiterem 1½ stünd. Trocknen bei 40° C.	0,5775	— 0,0060	8,324	
nach weiterem 1½ stünd. Trocknen bei 40° C.	0,5715	— 0,0060	8,237	
nach 2 stünd. Stehen unter dem Recipienten der Luftpumpe . . .	0,5775	+ 0,0060	8,324	

Parallel-Versuch.

	Gewicht des Extractes	Ab- bzw. Zunahme	Extract in %
	g	g	
Nach der Verdunstung des Aethers und 1 stünd. Trocknen bei 40° C.	0,599	—	9,099
nach weiterem 1½ stünd. Trocknen bei 40° C.	0,555	— 0,044	8,355
nach weiterem 1½ stünd. Trocknen bei 40° C.	0,546	— 0,009	8,294
nach weiterem 1½ stünd. Trocknen bei 40° C	0,532	— 0,014	8,081
nach 2 stünd. Stehen unter dem Recipienten der Luftpumpe	0,540	+ 0,008	8,203

Tabelle III.

Extractgehalt verschiedener Pfeffersorten in Procenten, nach der indirecten Methode bestimmt.

Name	Alkohol-Extract	Aether-Extract
a) Schwarzer Pfeffer:		
1. Singapore I 1882r	12,303	7,974
2. Singapore II 1883r	15,649	10,340
3. Penang I 1883r	15,815	12,117
4. Lampong 1883r	19,171	14,224
5. Acheen 1883r	16,775	12,174
6. Tellicherry 1883r	15,488	8,919
7. Singapore III 1883r	13,281	8,420
8. Penang II 1883r	16,683	11,339
b) Weisser Pfeffer:		
9. Penang I 1883r	11,709	8,130
10. Singapore 1883r	11,044	10,696
11. Penang II 1883r	10,070	8,092
12. Coriander Tellicherry 1884r	14,663	—
13. Tellicherry 1884r	11,897	—

Ein Blick auf die Tabellen zeigt uns, welch grosse Schwankungen im Gehalt der Pfeffersorten an alkoholischem und ätherischem Extract vorkommen. Die Menge des alkoholischen Extractes

bewegt sich beim schwarzen Pfeffer zwischen 12,30 und 19,17%, die des ätherischen zwischen 7,97 und 14,22%. Auffallend hoch ist der Extractgehalt beim Lampongpfeffer. Die weissen Pfeffersorten haben eine grössere Constanz aufzuweisen, indem hier der alkoholische Extract zwischen 10,07 und 14,66%, der ätherische zwischen 8,09 und 10,69% liegt. Auch bei den weissen Pfefferproben zeichnet sich eine, der Coriander Tellicherry, durch ihren hohen Extractgehalt vor den anderen Sorten aus.

Vergleichen wir mit den hier gewonnenen Resultaten früher gemachte Angaben, speciell diejenigen von E. Borgmann, welche entschieden den grössten Anspruch auf Genauigkeit besitzen, so finden wir dort ebensolche Differenzen. Der Grund davon ist ohne Zweifel dieser, dass die Pflanzen unter verschiedenen äusseren Verhältnissen gewachsen sind; namentlich wird der Standort und das Klima einen grossen Einfluss auf den Extractgehalt der Pfefferfrucht ausüben. Erwägt man noch den Einfluss der Temperatur beim Trocknen des Extractrückstandes sowohl wie des Pulvers und bedenkt man, dass gemahlener Pfeffer bei längerer Aufbewahrung sehr bald von seinem Gehalt an in Alkohol und Aether löslichen Stoffen, speciell flüchtigem Oel, einbüsst, so muss auf Grund dieser Thatsachen constatirt werden:

1. Die Extractbestimmung ist zur Beurtheilung der Güte und Reinheit der Pfefferproben des Handels unzuverlässig und hat in den meisten Fällen keine Berücksichtigung zu finden.

2. Soll eine solche Bestimmung ausgeführt werden, was in seltenen Fällen unter Umständen geboten erscheinen kann, wenn die mikroskopische Prüfung und die Feststellung der Mineralbestandtheile die Beurtheilung zweifelhaft gelassen haben, dann darf dieselbe nur nach folgender Methode geschehen:

Das Pfefferpulver wird 3 Stunden über Schwefelsäure gestellt und sodann zur Bestimmung ca. 5^{g} abgewogen und in eine Hülse von Filtrirpapier gebracht. Man bedeckt das Pulver mit etwas entfetteter Watte und schiebt dann die Hülse in einen Sohxlett'schen Extractionsapparat. Darauf wird das tarirte

Kölbchen mit 90 proc. Alkohol gefüllt, dem Apparate angefügt, dieser nun mit einem Liebig'schen Kühler verbunden und der Alkohol zum Sieden erhitzt. Da die Dauer der Extraction von grosser Wichtigkeit für eine völlige Erschöpfung des Pulvers ist, so darf die Extraction nicht früher als beendet angesehen werden, als bis ein zweiter Extractionskolben nach dem Verdunsten des Alkohols nicht mehr an Gewicht zugenommen hat. Nach meinen Erfahrungen werden zu einer völligen Erschöpfung des Pfefferpulvers mindestens 38—40 Stunden erfordert. Eine vollständige Extraction innerhalb $^1/_2$ oder 1 Stunde ist absolut unmöglich. Nach beendeter Extraction wird die Hülse mit dem Rückstande aus dem Apparate genommen und der Alkohol bei ca. 40° C. verdunstet. Das Pulver wird darauf vorsichtig in ein tarirtes Trockenglas gebracht, 1 Stunde bei 100° getrocknet, dann 3 Stunden über Schwefelsäure gestellt und gewogen. Aus dem Gewichtsverluste des Pulvers berechnet man unter Berücksichtigung des Wassergehaltes die Extractmenge wie bereits früher angegeben.

Die Extractbestimmung nach der directen Methode ist nicht anwendbar, da man beim Trocknen des Extractes Verluste an ätherischem Oel erleidet. Wendet man geringere Temperaturen an, so bleibt Wasser zurück und der Extractgehalt fällt zu hoch aus, wie die Zahlen auf Tabelle I und II beweisen.

Die Methode des Auskochens von Gewürzpulver mit darauf folgendem Filtriren ist ebenfalls als unbrauchbar zu verwerfen.

II. Versuche über die Bestimmung des Wassergehaltes und der Mineralbestandtheile.

Die Bestimmung des Wassergehaltes der Pfefferproben geschah in folgender Weise:

Der auf einer Gewürzmühle zerkleinerte Pfeffer wurde nochmals in einem Porzellanmörser fein zerrieben, das Pulver sodann, ebenso wie bei der Extractbestimmung, 3 Stunden über Schwefelsäure gestellt. Darauf wurden ca. 5^g in ein mit eingeschliffenem Stöpsel versehenes, tarirtes Gläschen (wie solche zum Filtertrocknen oder zur Glycerinbestimmung Verwendung finden) gewogen und bei 100° C. im Luftbade getrocknet. Da bei dieser Bestimmung

ein constantes Gewicht schwierig zu erhalten ist, weil dasselbe zunächst des Wasserverlustes wegen ab-, dann der eintretenden Oxydation halber zunimmt, so wurden die Proben das erste Mal nach 1½stündigem Trocknen gewogen, dann immer nur ¼ Stunde im Trockenschrank gelassen und abermals gewogen, bis das Gewicht anfing zuzunehmen. Die vorletzte Wägung wurde sodann als die richtige angenommen.

Die in der Tabelle IV (siehe hinten) für den Wassergehalt angegebenen Zahlen stellen sämmtlich die Mittelzahl aus zwei Bestimmungen dar.

Zum Zwecke der näheren Kenntniss der Mineralbestandtheile der Pfefferproben waren die Versuche dahin gerichtet, einerseits die Gesammtmenge derselben in einer grösseren Anzahl von Proben zu bestimmen und den in Wasser löslichen und unlöslichen Theil der Mineralbestandtheile festzustellen, andererseits einige vollständige Aschenanalysen von schwarzem und weissem Pfeffer auszuführen und zu untersuchen, ob nicht der Gehalt an Phosphorsäure (in Wasser löslicher wie unlöslicher), der Kieselsäure sich als mehr oder weniger constant erweise, um daraus für die Beurtheilung der Reinheit einer Pfefferprobe Schlüsse zu ziehen.

Für die Bestimmung der Mineralbestandtheile wurde das auf der Gewürzmühle zerkleinerte Pulver verwendet. Nachdem dasselbe, wie bei den übrigen Bestimmungen, 3 Stunden über Schwefelsäure gestanden, wurden ca. 10—15^{g} in eine kleine Platinschale gewogen und zunächst über kleiner Flamme dann bei rasch steigender Hitze verbrannt. Auch diese Bestimmungen wurden bei sämmtlichen Proben doppelt ausgeführt und sind die in der Tab. IV sub »Mineralbestandtheile« aufgeführten Procentzahlen das Mittel aus je zwei Bestimmungen.

Die Feststellung des in Wasser löslichen und des in Wasser unlöslichen Antheils der Asche geschah nach der Bunsen'schen Methode[1]) in folgender Weise:

---

1) R. Bunsen, Anleitung zur Analyse der Aschen und Mineralwasser.

Die abgewogene Aschenmenge (4—5^{g}) wurde in einen hohen, ca 200^{ccm} fassenden, mit Glasstopfen versehenen Cylinder gebracht und mit ca. 15^{ccm} Wasser übergossen. Sodann wurde in den oberhalb der Flüssigkeit befindlichen Raum Kohlensäure geleitet und die Flüssigkeit umgeschüttelt. Durch wiederholtes Einleiten und Umschütteln wurde die Flüssigkeit vollständig mit Kohlensäure gesättigt. Der Inhalt des Cylinders wurde darauf in eine Porzellanschale gespült und zur Trockne verdampft, der Rückstand einige Zeit auf 160° C. erhitzt, dann mit heissem Wasser behandelt, filtrirt und so lange gewaschen, bis das ablaufende Waschwasser keine alkalische Reaction mehr zeigte. Das Filtrat wurde nun nochmals zur Trockne eingedampft, um noch möglichst viel Gyps abzuscheiden, die eingetrocknete Masse mit wenig Wasser aufgenommen und filtrirt. Die Rückstände auf den Filtern wurden im Luftbade bei 100° C. getrocknet, sodann von den Filtern losgelöst und in ein verschliessbares Filterglächen gebracht, bei 100° C. völlig getrocknet und gewogen. Die Filter wurden in einer kleinen Platinschale verascht, die Asche mit wenig kohlensaurem Wasser übergossen, die Masse eingedampft und gleichfalls bei 100° C. getrocknet und gewogen. Das Gewicht des Rückstandes in dem Filterglas addirt zu dem Gewichte des Rückstandes in der Platinschale ist gleich dem Gewichte des in Wasser unlöslichen Theiles der Asche.

Auf Tab. IV, Rubrik 3 und 4 finden sich die Resultate der angestellten Versuche, auf 100 Theile Reinasche berechnet.

Zur Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Theiles der Asche wurde eine abgewogene Menge in Wasser unlöslicher Asche in ein Becherglas gebracht, mit Salzsäure (1 : 3) übergossen und ca. 1 Stunde auf dem Wasserbade digerirt. Das Ungelöste wurde dann auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter gesammelt und bei 100° C. im Luftbade bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Die gewonnenen Resultate enthält die 5. Rubrik auf Tab. IV.

Das Filtrat von dem in Salzsäure unlöslichen Theile der Asche wurde zur Trockne eingedampft, etwa ¼ Stunde auf 120° C.

erhitzt, mit verdünnter Salzsäure behandelt und die ungelöst bleibende Kieselsaure abfiltrirt.

Tabelle IV.

Tabelle über den Gehalt an Wasser und Mineralbestandtheilen verschiedener Pfeffersorten nebst Angabe des in Wasser löslichen, in Wasser unlöslichen und des in Salzsäure unlöslichen Theiles.

Name	Wassergehalt	Mineralbestandtheile	100 g Reinasche enthalten		100 g Rohasche enthalten in Salzsäure unlöslich %
			in Wasser unlöslich %	in Wasser löslich %	
	1.	2.	3.	4.	5.
Schwarzer Pfeffer unbek. Abstammung	13,987	3,750	45,975	54,829	1,931
» » » »	12,780	4,790	36,655	63,824	1,628
» Malabar 1883r	14,700	4,770	45,981	55,054	0,677
» Singapore I 1882r . . .	14,450	3,478	34,970	65,029	8,111
» » II 1883r . . .	12,625	3,730	37,777	62,222	5,845
» Penang I 1883r	13,160	4,623	32,314	67,685	13,731
» Lampong 1883r	13,220	6,420	45,523	54,477	19,852
» Acheen 1883r	13,605	5,170	41,637	58,363	17,612
» Tellicherry 1883r	12,797	4,384	37,054	62,945	2,100
» Singapore III 1883r . . .	13,496	3,726	36,862	63,138	7,604
» Penang 1883r	13,899	4,023	45,813	54,187	3,704
Weisser Pfeffer unbek. Abstammung .	13,500	2,415	87,506	12,493	2,032
» » » » .	13,690	1,090	90,896	10,442	2,048
» Singapore 1883r	13,748	1,231	85,681	13,890	14,736
» Penang I 1883r	13,686	2,965	91,298	8,702	5,333
» Singapore 1883r	13,740	1,122	91,184	8,815	13,972
» Penang II 1883r	14,562	2,678	91,896	8,103	2,173
» Coriander Tellicherry 1884r .	12,986	0,837	—	—	—
» Tellicherry 1884r	13,848	1,073	—	—	—

Die 1. Rubrik der Tab. V. enthält die gefundenen Procentzahlen.

Im Filtrate von der Kieselsäure wurde die in Wasser unlösliche Phosphorsäure bestimmt und zwar nach dem in Fresenius, Zeitschrift für analytische Chemie Bd. 22 ausführlich mitgetheilten, abgekürzten Verfahren von P. Wagner. Das Verfahren ist kurz folgendes:

Phosphatlösung, in welcher 0,1—0,2 g Phosphosäure enthalten sind, werden in einem Becherglase mit so viel Molybdänlösung

und mit so viel concentrierter Ammonnitratlösung (750 g im Liter) versetzt, dass die Gesammtflüssigkeit nicht unter 50 ccm Molybdänlösung für je 0,1 g Phosphorsäure und 15% Ammonnitratlösung enthält. Die Mischung wird im Wasserbade auf 80—90° C. erhitzt und dann ca. 1 Stunde zur Seite gestellt. Man filtrirt darauf ab und wäscht den Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung (100 g im Liter) aus. Nun stellt man das Becherglas unter den Trichter, sticht das Filter durch, spült den Niederschlag mit 2½ proc. Ammoniak von dem Filter, wäscht letzteres noch einige Male mit 2½ proc. Ammoniak aus und bringt die Flüssigkeit durch Zufügen von 2½ proc. Ammoniak auf ca. 75 ccm. Sodann gibt man für 0,1 g Phosphorsäure 10 ccm Magnesiamixtur zu, stellt das Gefäss 2—3 Stunden zur Seite und filtrirt danach die ausgeschiedene phosphorsaure Magnesia ab.

Die Wagner'sche Modification der Molybdänmethode hat sich hier vorzüglich bewährt und kann gerade bei Bestimmungen der Gesammtmenge der Phosphorsäure, sowie der in Wasser unslöslichen Phosphorsäure in der Asche besonders empfohlen werden, selbstverständlich nach Abscheidung der Kieselsäure.

Die in Wasser lösliche Phosphorsäure wurde in dem Filtrat, welches bei Feststellung des in Wasser löslichen und unlöslichen Theiles der Asche erhalten wurde, bestimmt.

Der Gehalt verschiedener Pfefferproben an Phosphorsäure und zwar an in Wasser löslicher, in Wasser unlöslicher (in Salzsäure löslicher) und an Gesammtphosphorsäure findet sich, in Procentzahlen angegeben, in Tab. V, Rubr. 2, 3 und 4.

Zum Zwecke der vollständigen Analyse der Asche des Pfeffers wurden grössere Aschenmengen durch Veraschung in gut glasirten Porzellanschalen in einem Muffelofen hergestellt. Die Analyse wurde im Wesentlichen nach der R. Bunsen'schen Methode ausgeführt. Zunächst wurde in der bereits angegebenen Weise der in Wasser lösliche und der in Wasser unlösliche Theil der Asche bestimmt. Die wässerige Lösung wurde auf ein bestimmtes Volumen gebracht und von derselben abgemessenen Portionen zur Bestimmung der in Lösung gegangenen Bestandtheile: des Chlors, der Schwefelsäure, der Phosphorsäure

und Kohlensäure, der Alkalien, des Kalkes und der Magnesia verwendet.

Tabelle V.

Kieselsäure- und Phosphorsäure-Gehalt verschiedener Pfefferproben in Procenten.

Name	Kieselsäure	In Wasser lösliche Phosphorsäure	In Salzsäure lösliche Phosphorsäure	Gesammte Phosphorsäure
Schwarzer Pfeffer:	1.	2.	3.	5.
Unbekannte Abstammung . .	6,366	0,629	10,473	11,102
» » . .	1,610	0,259	9,210	9,469
Malabar 1883r	1,540	0,111	10,950	11,061
Singapore I 1882r	3,315	0,372	10,419	10,791
Singapore II 1883r	1,874	0,510	10,574	11,084
Penang 1883r	2,324	0,420	11,229	11,649
Lampong 1883r	3,200	0,601	12,574	13,175
Acheen 1883r	3,609	0,916	11,797	12,713
Tellicherry 1883r	4,850	0,209	8,218	8,427
Singapore III 1883r	4,649	0,417	10,534	10,951
Penang 1883r	5,858	0,454	9,519	9,973
Weisser Pfeffer:				
Unbekannte Abstammung . .	2,629	—	—	29,348
Singapore 1883r	1,464	—	—	30,753
Penang I 1883r	2,077	—	—	10,896
Singapore 1883r	2,019	—	—	28,690
Penang II 1883r	1,031	—	—	12,696

Die Bestimmung der Phosphorsäure geschah nach der bereits erwähnten Wagner'schen Methode, die der übrigen Bestandtheile wurde nach Bunsen ausgeführt.

Der in Wasser lösliche Theil der Proben weissen Pfeffers enthielt nur geringe unwägbare Spuren von Phosporsäure.

Die Analyse des in Wasser unlöslichen Theiles der Asche wurde in nachstehender Weise vollzogen. Eine grössere Portion des in Wasser unlöslichen Rückstandes wurde mit Salzsäure digerirt; das Unlösliche wurde abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und zur Abscheidung der Kieselsäure mit verdünnter Salzsäure aufgenommen. Die salzsaure Lösung wurde mit Ammon versetzt, wodurch sämmtliche Phosphate ausgefällt wurden. Im ammonia-

kalischen Filtrate waren Mangan, Kalk und Magnesia zu bestimmen. Das Mangan wurde mit Schwefelammonium gefällt, dann Kalk mit oxalsaurem Ammon und hierauf Magnesia mit phosphorsaurem Natron. Der die Phosphate enthaltende Niederschlag wurde mit Essigsäure behandelt, wobei phosphorsaures Eisen, auch etwas Mangan, Kalk und Magnesia zurückblieb, der grösste Theil von phosphorsaurem Kalk und Magnesia aber in die essigsaure Lösung ging. Der in Essigsäure unlösliche Niederschlag wurde mit kohlensaurem Natron-Kali geschmolzen und die Masse mit heissem Wasser behandelt. In der wässerigen Lösung wurde die Phosphorsäure bestimmt. Der Rückstand wurde in Salzsäure gelöst, oxydirt, das Eisen mit Natriumacetat gefällt, dieser Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung in 2 Portionen getheilt und in der einen das Eisen gewichtsanalytisch, in der anderen titrimetrisch bestimmt.

In der durch Natriumacetat vom Eisen befreiten Flüssigkeit wurde das Mangan mit Bromwasser niedergeschlagen und in dem Filtrate Kalk und Magnesia bestimmt.

Die essigsaure Lösung wurde in 3 Portionen getheilt. Die eine Portion diente zur Bestimmung der Phosphorsäure (nach Wagner), die zweite zur Abscheidung von Kalk und Magnesia, der Rest wurde zur etwaigen Controle zurückgestellt. In einer kleineren Menge der in Wasser unlöslichen Substanz wurde die Kohlensäure mittels des Bunsen'schen Kohlensäurebestimmungsapparates bestimmt[1]).

In der Tabelle VI finden sich die Resultate der Aschenanalyse in Procentzahlen; in den Tabellen VIII, IX, X, XI und XII sind die analytischen Beläge dieser Analyse zusammengestellt.

Bei der Berechnung wurden die alten Aequivalentzahlen nach Bunsen's Vorgang benutzt.

In den Resultaten, welche bei der Bestimmung des Wassergehaltes gewonnen wurden, ist eine überraschende Uebereinstimmung zu beobachten. Die Zahlen bewegen sich bei dem schwarzen Pfeffer zwischen 12,6 und 14,7%, bei dem weissen

1) Die hier erwähnte Methode der Untersuchung des in Säuren löslichen Theiles der Pflanzenaschen wird schon längere Zeit mit Erfolg in dem Laboratorium von Prof. Hilger angewendet.

zwischen 12,9 und 14,5%. Es dürfte daher geboten erscheinen, die Bestimmung des Wassergehaltes bei der Untersuchung des Pfeffers in die Zahl der nothwendigen Bestimmungen aufzunehmen. Baudrimont[1]) stellt dieselbe Anforderung an die Expertise eines als verfälscht verdächtigen Pfeffers, indem er sagt: Die Expertise eines verdächtigen Pfeffers muss enthalten: 1) die Bestimmung des Wassergehaltes u. s. w.

Tabelle VI.

Procentische Zusammensetzung der Asche verschiedener Pfeffersorten.

	SiO_2	HCl	SO_3	CO_2	P_2O_5	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_2O_3
Schwarzer Pfeffer:											
Unbek. Abstammung .	6,366	5,593	4,036	17,288	11,102	32,492	1,556	16,074	3,317	2,163	0,818
Unbek. Abstammung .	1,610	6,836	4,051	20,108	9,496	34,722	4,771	13,553	4,469	0,990	—
Malabar 1883	1,540	8,719	4,005	19,176	11,061	27,399	5,509	15,027	7,561	0,850	0,188
Weisser Pfeffer:											
Unbek. Abstammung .	2,629	0,580	3,240	11,906	29,348	5,105	0,740	35,129	9,545	2,220	0,893
Singapore	1,464	0,906	3,757	10,018	30,753	7,154	0,841	31,059	11,646	1,864	0,212

Die Gesammtmenge der Mineralbestandtheile schwankt für schwarzen Pfeffer zwischen 3,4 und 6,4%, für weissen Pfeffer zwischen 0,8 und 2,9%. Die Zahl 6,4 wurde bei einer Probe Lampongpfeffer gefunden, derselben Probe, für welche wir den abnorm hohen Extractgehalt zu verzeichnen hatten. Mit Berücksichtigung der in der Literatur aufgeführten Zahlen darf wohl die bisher übliche Procentzahl 6 für schwarzen Pfeffer als höchste Grenze beibehalten werden, wenngleich hier wirklich die Zahl 6,4 erhalten wurde und E. Egger auch 6,5 als Grenzzahl annehmen zu müssen glaubt. Bedenklich ist schon die Zahl 5, ist diese Ziffer überschritten, so wird es sich empfehlen, eine eingehende Untersuchung der Asche vorzunehmen. Für weissen Pfeffer kann wohl 3% als höchste Grenze angenommen werden.

1) Er. Baudrimont, Dictionnaire des altérations et falsifications des substances alimentaires p. 994.

Betrachten wir die für die procentische Zusammensetzung verschiedener Pfefferaschen gefundenen Zahlen, so muss zunächst der hohe Eisen- und Mangangehalt auffallen. Dass das Mangan theils in der ammoniakalischen Lösung, theils in dem in Essigsäure Unlöslichen sich vorfindet, deutet auf die Thatsache, dass das Mangan hier sowohl in Form von Phosphat, andererseits aber auch als an Pflanzensäuren gebunden vorhanden war. Dieselbe Beobachtung machten auch Campani[1]) und Fresenius[2]).

Auffallend ist weiter der hohe Kaligehalt des schwarzen Pfeffers gegenüber dem weissen, und ebenso der Chlorgehalt. Es muss das Kali demnach seinen Sitz zum grössten Theil in der Fruchthülle haben. Verhältnismässig constant ist der Gehalt an Kieselsäure bei den weissen Pfeffersorten; der Phosphorsäuregehalt dagegen ist grossen Schwankungen unterworfen, in dem in Wasser löslichen Theile sowohl, wie in dem in Salzsäure löslichen Antheile. Bei dem schwarzen Pfeffer liegt der Gehalt an in Wasser löslicher Phosphorsäure zwischen 0,11 und 0,91%, an in Salzsäure löslicher Phosphorsäure zwischen 8,2 und 12,5%. Der Gesammtphosphorsäuregehalt der Proben schwarzen Pfeffers schwankt zwischen 8,4 und 13,1%. Den höchsten Procentgehalt hat bei den schwarzen Pfeffersorten wiederum die Probe Lampongpfeffer aufzuweisen. Bei den weissen Pfefferproben liegt der Phosphorsäuregehalt zwischen 10,89 und 30,75%.

Hinsichtlich des in Wasser löslichen und des in Wasser unlöslichen Theiles der Asche liegt die Grenze beim schwarzen Pfeffer für in Wasser Unlösliches zwischen 32,2 und 45,9%, für in Wasser Lösliches zwischen 54,1 und 67,6%, auf Reinasche berechnet.

Bei dem weissen Pfeffer sind die Grenzen für in Wasser Unlösliches zwischen 85,6 und 91,8%, für in Wasser Lösliches zwischen 8,1 und 13,8%.

Hervorzuheben ist auch noch, dass der in Wasser lösliche Theil des weissen Pfeffers nur Spuren von Phosphorsäure enthielt.

Das nähere Studium der Mineralbestandtheile berechtigt demnach zu dem Ausspruche, dass eine

1) Berl. Ber. 1877 S. 82.

2) Fresenius, quant. Analyse Bd. 3 S. 654.

eingehendere Untersuchung derselben in vielen Fällen zur Beurtheilung der Güte und Reinheit von Pfefferproben benutzt werden kann. In solchen Fällen würde es sich empfehlen, zunächst den in Wasser löslichen und unlöslichen Theil festzustellen, und sodann in der wässerigen Lösung auf Phosphorsäure (speciell beim weissen Pfeffer) und auf Kalium, in dem in Wasser unlöslichen Theile beim schwarzen Pfeffer besonders auf den Phosphorsäuregehalt Rücksicht zu nehmen.

Wie beim Extract wird auch hier bestätigt, dass die Zusammensetzung der Mineralbestandtheile sehr variiren kann, je nachdem die Früchte unter verschiedenen äusseren Verhältnissen gewachsen sind, wobei in erster Linie die Bodenbeschaffenheit des Standortes der Pflanze in Betracht zu ziehen ist. Es ist immerhin wünschenswerth, dass von Seiten unserer Sachverständigen jede Gelegenheit benutzt wird, die Verhältnisse der Mineralbestandtheile in der Pfefferfrucht in der hier angedeuteten Weise näher zu studiren.

III. Versuche über die Bestimmung des Piperins.

Zur Bestimmung des Piperins wurde zunächst die Methode von Cazeneuve und Caillol angewendet. 5^{g} gemahlenen weissen Pfeffers wurden mit dem doppelten Gewichte an gelöschtem Kalk und mit einer genügenden Menge Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, eine Viertelstunde gekocht und auf dem Wasserbade eingetrocknet. Die trockene Masse wurde in einem Soxhlet'schen Extractionsapparat mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug verdunstet. Der Erfolg war nicht der erwartete. Es schieden sich beim Verdunsten des Aethers allerdings einige Piperinkrystalle aus, allein der Hauptsache nach lag ein brauner dicker Extract vor, der grösstentheils aus Harz bestand. Umkrystallisiren aus Alkohol konnte keinen Erfolg haben, weil sich die ganze Masse in Alkohol löste; nach dem Verdunsten des Alkohols blieb dieselbe harzige Masse zurück. Ein zweiter und dritter Versuch waren nicht von besserem Erfolge begleitet.

Darauf wurde eine Portion Pfefferpulver nach Pelletier's Vorschrift mit 90 proc. Alkohol extrahirt, der Alkohol abdestillirt und der extractartige Rückstand mit Kalilauge behandelt. Dieser Versuch ergab ein noch schlechteres Resultat wie der erste. Eine Behandlung mit Natriumcarbonat statt mit Kalilauge änderte nichts an dem Verhalten.

Sodann wurde Pfefferpulver am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol extrahirt, filtrirt, das Filtrat unter Zusatz von gebrannter Magnesia und Gyps zur Trockne eingedampft und darauf die Masse mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers restirte eine harzige braun gefärbte Masse, in der sich einige Piperinkrystalle vorfanden. Mit diesem Rückstande wurden Löslichkeitsversuche angestellt. Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol lösten die ganze Masse auf, Ligroin hinterliess einen harzigen Rückstand, welcher kein Piperin einschloss. In Folge dessen wurde nun Ligroin als Extractionsflüssigkeit verwendet und das Pfefferpulver zunächst ohne Zusatz von Kalk oder Magnesia extrahirt. Der Rückstand enthielt weniger Harz wie bei den früheren Versuchen, war auch heller gefärbt, allein zur quantitativen Bestimmung nicht zu gebrauchen.

Beim Verdampfen des Ligroins wurde beobachtet, dass schon viel früher, als sich Piperinkrystalle ausschieden, harzartige gefärbte Massen sich absetzten. Es musste dies darauf zurückgeführt werden, dass beim Verdampfen des Ligroins die leichter flüchtigen Antheile entfernt waren, und dass die nicht so leicht flüchtigen, höher siedenden Theile kein gutes Lösungsmittel für das Harz seien. Deshalb wurde ein weiterer Versuch mit höher (bei 90 bis 120°) siedendem Ligroin gemacht (das bei dem letzten Versuch verwendete siedete schon bei 40° C.). Der Erfolg war allerdings günstiger, aber die Methode als quantitative noch nicht zu verwenden. Jetzt wurden durch Eindampfen des mit frisch gefälltem Bleihydroxyd gemengten Pfefferpulvers und Extrahiren der eingetrockneten Masse mit Ligroin bessere Resultate zu erzielen gesucht; ferner wurde der alkoholische Auszug mit alkoholischer Bleiacetatlösung behandelt, allein es wurde kein brauchbares Resultat errungen.

Es wurde nun von der Behandlung mit Bleihydroxyd abgesehen und das Pulver wieder mit Kalk gemischt und mit Ligroin extrahirt. Das Mischen mit Kalk hatte den Vortheil, dass geringere Mengen zu extrahiren waren, indem, um zu gleich gutem Resultat zu gelangen, eine bedeutend grössere Menge Bleihydroxyd verwendet werden musste, als Kalk nöthig war. Reines harzfreies Piperin wurde nicht gewonnen. Dann wurde auch die Extraction mit Ligroin wieder aufgegeben, weil dieses zu schwer zu entfernen war. Wegen des hohen Siedepunktes musste die Temperatur zur Verdampfung des Ligroins so gesteigert werden, dass die zuerst sich ausscheidenden Piperinkrystalle schmolzen und eine harzige, unkenntliche Masse gaben.

Weitere Versuche, das Piperin in reiner und wägbarer Form zu erhalten, wurden vorläufig nicht angestellt, sondern in mehreren Pfefferproben wurden Piperinbestimmungen nach der Methode von Cazeneuve und Caillol gemacht, um zu sehen, wie die bisherigen Angaben in der Literatur zu beurtheilen sind.

Es wurde an Piperin bzw. Piperin und Harz gefunden in

schwarzem	Singapore-Pfeffer	1882r . .	5,86%
»	»	» 1883r . .	5,82
»	Penang-	» » . .	7,02
»	Lampong-	» » . .	4,94
weissem	Singapore-	»	5,80
»	Penang-	»	4,3
»	Pfeffer ohne Bezeichnung	. .	3,9

Eine vollständige Extraction erforderte mindestens 12 Stunden.

Da die Angaben bezüglich des Schmelzpunktes des Piperins aus einander gehen, indem dieser in den meisten Angaben zu 100° C. angenommen ist, vereinzelt auch zu 128—129,5° C., so wurden Schmelzpunktbestimmungen mit dem hier gewonnenen sowohl, wie mit aus einem Droguengeschäft bezogenen Piperin gemacht und in beiden Fällen die Rügheimer'sche Angabe (128—129° C.) bestätigt. Auffallend ist die Angabe von F. A. Flückiger in seiner neuesten Auflage der »Pharmakognosie des Pflanzenreichs, 1883«, nach welcher der Schmelzpunkt des Piperins 145° C. sein soll.

Aus den bis jetzt gewonnenen Resultaten der ausgeführten Versuche und Beobachtungen geht hervor, dass die Methode der Piperingewinnung von Cazeneuve und Caillol zunächst als die zweckmässigste für die analytische Praxis bezeichnet werden muss, wenngleich das gewonnene Piperin keineswegs als absolut rein bezeichnet werden darf.

Der Piperingehalt der Handelssorten des Pfeffers geht nicht unter 3% herunter.

Ueber die weitere Ausbildung der Bestimmung des Piperins, sowie auch dessen Verbreitung in der Pfefferfrucht sind noch weitere Versuche im Gange, welche noch nicht zum Abschluss gekommen sind.

Kurz nach Abschluss dieser Untersuchungen erschien in Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie, 1884, S. 501, eine Arbeit von W. Lenz in Münster über die chemische Untersuchung der Pfeffersorten.

Die Lenz'sche Methode der Untersuchung von Pfeffersorten des Handels ist gegründet auf die Inversion der Stärke und Bestimmung des gebildeten Zuckers, wobei jedoch zugleich bemerkt wird, dass auch andere Substanzen (Cellulose etc.) invertirt und andererseits wieder auch noch andere Körper als Zucker eine reducirende Wirkung auf alkalische Kupferlösung ausüben. Weil der Pfeffer von den zur Zeit üblichen Surrogaten, d. h. denjenigen, welche mikroskopisch schwer zu entdecken sind, sich durch seinen verhältnismässig hohen Stärkegehalt auszeichnet, so schien diese Art der Prüfung wohl der Beobachtung werth zu sein.

Die Vorschrift, welche W. Lenz gibt, lautet: »3—4^{g} des Untersuchungobjects werden in einem Kochkolben mit $^{1}/_{4}{}^{l}$ destillirtem Wasser unter öfterem Umschwenken 3—4 Stunden lang stehen gelassen, alsdann abfiltrirt, mit etwas Wasser gewaschen und das noch feuchte Pulver sofort wieder in den Kolben zurückgegeben. Zum Kolbeninhalt wird nun so viel Wasser gefügt, dass sich 200^{ccm} Wasser im Kolben befinden, 20^{ccm} officinelle 25 proc. Salzsäure zugefügt, der Kolben mit einem ein etwa 1^{m} langes Rohr (als Rückflusskühler dienend) tragenden Kork verschlossen und unter öfterem Umschwenken genau 3 Stunden

lang im lebhaft siedenden Wasser eines Wasserbades erhitzt. Hierauf wird nach vollständigem Erkalten in einen 500^{ccm} Kolben filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, das Filtrat mit Natronlauge möglichst genau neutralisirt und bis zur Marke aufgefüllt. Der Reductionswerth dieser Flüssigkeit wird nun gegen 10^{ccm} Fehling'sche Lösung, welche mit 40^{ccm} Wasser verdünnt werden, festgestellt.

Bei der Berechnung auf reducirenden Zucker wurde angenommen, dass 10^{ccm} Fehling'sche Lösung 0,05^{g} Zucker entsprechen.«

W. Lenz fand nach diesem Verfahren bei keiner der von ihm untersuchten Pfefferproben weniger als 50% der aschefreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker. Palmkernmehle ergaben ihm im Mittel 22,6%, entfettete Palmkerne 24,4% der fett- und aschefreien Trockensubstanz, Pfefferschalen im Mittel 16,3% der aschefreien Trockensubstanz an reducirendem Zucker.

Zur Beurtheilung dieser Methode der Pfefferuntersuchung wurde mit 14 verschiedenen Pfefferproben — 8 Proben schwarzen und 6 Proben weissen Pfeffers —, welche sämmtlich in ganzen Körnern vorlagen, folgendermaassen verfahren: Das Pfefferpulver wurde 3 Stunden über Schwefelsäure getrocknet, sodann 3—4^{g} in einen Kochkolben gewogen, mit 200^{ccm} destillirtem Wasser und 20^{ccm} einer 25proc. Salzsäure übergossen, der Kolben mit einem Rückflusskühler verbunden und nun 3 Stunden lang im lebhaft siedenden Wasser eines Wasserbades erhitzt. Von einer 3—4stündigen Behandlung mit $^1/_4{}^l$ destillirtem Wasser unter öfterem Umschwenken wurde der Zeitersparnis halber abgesehen. Nach völligem Erkalten wurde in einen 500^{ccm} fassenden Kolben filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, mit Natronlauge neutralisirt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und nun der Reductionswerth der Flüssigkeit gegen 10^{ccm} Fehling'sche Lösung (= 0,05^{g} Zucker) festgestellt. Die Resultate dieser Prüfungen sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Wie aus der Tabelle ersichtlich, bestätigen die Resultate im allgemeinen die von Lenz angegebenen Zahlen; nur in einem Falle — beim Lampongpfeffer, der schon öfter durch seine abnorme Beschaffenheit aufgefallen — sind nur 41% an reducirendem Zucker erhalten.

Tabelle VII

enthaltend den Procentgehalt an Wasser, Asche, aschefreier Trockensubstanz und reducirendem Zucker verschiedener Pfeffersorten.

Bezeichnung der Probe	Wassergehalt	Asche	Aschefreie Trockensubstanz	Reducirender Zucker in Procenten	
				der Probe	der aschefreien Trockensubstanz
a) Schwarzer Pfeffer:					
Singapore unbek. Abstammung	13,496	3,726	82,778	50,0	60,3
Penang » »	13,899	4,023	82,078	45,2	55,0
Singapore 1882r	14,450	3,478	82,072	46,1	56,1
Singapore 1883r	12,625	3,730	83,645	43,4	51,9
Penang 1883r	13,160	4,620	82,220	43,3	52,7
Lampong 1883r	13,220	6,420	80,360	34,1	41,0
Acheen 1883r	13,605	5,170	81,225	41,6	51,2
Tellicherry 1883r	12,797	4,380	82,819	48,9	59,0
b) Weisser Pfeffer:					
Singapore unbek. Abstammung	13,740	1,122	85,138	59,7	70,1
Penang » »	14,562	2,687	82,751	60,0	71,0
Penang 1883r	13,686	2,965	83,349	58,2	69,8
Singapore 1883r	13,748	1,231	85,021	63,3	74,4
Tellicherry 1884r	13,848	1,073	85,079	58,4	68,6
Coriander Tellicherry 1884r .	12,986	0,837	86,177	51,4	59,6

Demnach dürfte es zweckmässig erscheinen, in zweifelhaften Fällen ausser den früher schon vorgeschlagenen, auszuführenden Arbeiten bei der Untersuchung von verdächtigen Pfefferproben auch eine Prüfung auf den Procentgehalt an reducirendem Zucker auszuführen, wenngleich ein hervorragender Werth diesen Resultaten nicht zugeschrieben werden darf. Welche Resultate wird die Lenz'sche Methode geben, bei den notorischen Schwankungen der reducirenden Zuckermengen von 41—60% und andererseits 59—74%, wenn dem Pfeffer stärkefreie vegetabilische Stoffe

(Hölzer etc.) beigemengt sind oder wenn demselben Stärke führende Substanzen und Hölzer zugesetzt sind, wie solches in der That vorkommt? Wird diese Methode in solchen Fällen einen zuverlässigen Werth erhalten?

Die Lenz'sche Arbeit veranlasst jedoch noch zu einigen Bemerkungen. Nachdem in der Arbeit durch Aufführung einiger Zahlen gezeigt ist, dass die Extractmengen bei gleichem Lösungsmittel, bei gleichem Material und bei gleichlanger Extraction sehr verschieden ausfallen können, falls mit verschiedenen Extractionsapparaten gearbeitet wird, heisst es: »Die Wahl unter den diversen Constructionen der letzteren ist keineswegs gleichgültig und wird für verschiedene Zwecke und Objecte jedenfalls entsprechend verschieden ausfallen.« Weiterhin sind einige Proben einer successiven Extraction unterzogen und es heisst dann: »Eine Durchsicht dieser Versuche zeigt, dass auch von der successiven Extraction der Pfefferproben mit verschiedenen indifferenten Lösungsmitteln nichts zu hoffen ist, sie lehrt aber, dass bei Ausarbeitung conventioneller Untersuchungsmethoden — je nach der Art des vorliegenden Objectes — unter Umständen die Form des Extractionsapparates, das Lösungsmittel und die Zeitdauer der Extraction genau vorgeschrieben werden müssen.«

Die Form des Extractionsapparates für die Extractbestimmung erscheint übrigens vollständig gleichgültig, wenn nur die richtige Zeit eingehalten, d. h. wenn so lange extrahirt wird, bis das Lösungsmittel, dessen Wahl allerdings nicht gleichgültig und dessen Natur jedesmal anzuführen ist, nichts mehr aus der zu extrahirenden Substanz aufnimmt. Ist das nicht der Fall, so kann man auch nicht von einer Extractbestimmung reden und keine zuverlässigen Grenzzahlen für dieselbe aufstellen.

Weshalb Lenz den Aschengehalt als einen für eine notorische Verfälschung nur wenig beweisenden Factor aus den Resultaten entfernt wünscht, ist nicht recht ersichtlich, wenn man Proben findet, welche einen Aschengehalt von 10,12, sogar 17% aufweisen, Thatsachen, die zur Genüge beobachtet wurden.

Zum Schlusse wurden noch durch Verbrennungen mit Natronkalk die Stickstoffmengen der einzelnen, bei der Arbeit verwendeten Pfeffersorten festgestellt.

Die folgende Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate:

Bezeichnung der Probe	Stickstoff % in der lufttrocknen Substanz
Schwarzer Singapore	1,92
» Penang	1,73
» Singapore 1882r . . .	1,94
» » 1883r . . .	2,01
» Penang 1883r	1,79
» Lampong 1883r . . .	1,94
» Acheen 1883r	2,00
» Tellicherry 1883r . . .	1,85
Weisser Singapore	1,59
» Penang	1,57
» Penang 1883r	1,67
» Singapore 1883r	1,68
» Coriander Tellicherry 1884r	1,99
» Tellicherry 1884r . . .	1,87

Es bleibt beachtenswerth, dass hier sehr geringe Schwankungen im Stickstoffgehalt beobachtet werden, dass der höchste Gehalt 2% beträgt.

Auf Grund der in vorstehender Arbeit gewonnenen Resultate und Erfahrungen über die chemische Untersuchung der Pfeffersorten des Handels zum Zwecke der Prüfung auf Reinheit und Güte muss Folgendes constatiert werden:

Bei der Prüfung von Pfefferproben des Handels müssen ausgeführt werden

1) die mikroskopische Prüfung;
2) die Bestimmung des Gehaltes an Mineralbestandtheilen;
3) die Feststellung des Wassergehaltes.

Die Bestimmung des alkoholischen Extractes kann, wie bereits erwähnt, nur in speciellen Fällen von Bedeutung, nie aber maassgebend sein.

Ergänzend zur Seite stehen die nähere Untersuchung der Mineralbestandtheile (in Wasser löslicher und unlöslicher Theil, Phosphorsäure und Alkalien) und ebenso die quantitative Bestimmung des Piperins.

Tabelle VIII.

Analytische Beläge für die Aschenanalysen.

					4,8626 g Reinasche enthalten	Auf 100 Theile Reinasche berechnet
		In Wasser löslich = 54,829 % Wässerige Lösung auf 250 ccm gebracht	250 ccm enthalten:			
			25 ccm gaben 0,1072 AgCl = 0,0272 HCl . . .	0,2720 g HCl	0,2720 g HCl	5,593 g
			25 » 0,0564 $BaSO_4$ = 0,01936 SO_3 . .	0,1936 SO_3	0,1936 SO_3	4,036
	In Salzsäure unlöslich = 0,2234 g also Reinasche = 4,8626 g		25 » 0,0024 $Mg_2P_2O_7$ = 0,00153 P_2O_5 .	0,0153 P_2O_5	0,0153 P_2O_5	0,629
			10 » 0,02047 CO_2	0,5117 CO_2	0,5117 CO_2	10,523
			25 » 0,2643 KCl + NaCl = 0,25 KCl .	1,5800 K_2O	1,5800 K_2O	32,492
			25 » 0,8270 K_2PtCl_6 = 0,0143 NaCl . .	0,0757 Na_2O	0,0757 Na_2O	1,556
Rohasche — 5,086 g			Zu den folgenden Bestimmungen wurden 1,2557 g Reinasche verwendet.			
		In Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich = 45,976 %		0,0800 g SiO_2	0,3096 g SiO_2	6,366 g
				0,1341 CaO	0,5189 CaO	10,671
			0,1480 g $Mg_2P_2O_7$	0,0946 P_2O_5	0,3661 P_2O_5	7,528
				0,0537 CaO	0,2078 CaO	4,273
			0,1158 $Mg_2P_2O_7$	0,0417 MgO	0,1613 MgO	3,317
			0,0579 $Mg_2P_2O_7$	0,0370 P_2O_5	0,1432 P_2O_5	2,945
				0,0272 Fe_2O_3	0,1052 Fe_2O_3	2,163
			0,0152 Mn_3O_4	0,0103 Mn_2O_3	0,0398 Mn_2O_3	0,818
				0,0142 CaO_2	0,0549 CaO	1,130
					0,3290 CO_2	6,765
						100,805 g

Tabelle IX.

Analytische Belege für die Aschenanalysen.

				Auf 4,9247 g Reinasche berechnet	Auf 100 Theile Reinasche berechnet
			250 ccm geben		
Rohasche = 5,1365 g	In Salzsäure unlöslich = 0,2118 g also Reinasche = 4,9247 g	In Wasser löslich = 63,924 %	25 ccm gaben 0,03367 HCl	0,3367 g HCl	6,836 g HCl
			25 » 0,0587 $BaSO_4$ = 0,01995 SO_3	0,1995 SO_3	4,051 SO_3
			50 » 0,004 $Mg_2P_2O_7$ = 0,002556 P_2O_5	0,01278 P_2O_5	0,259 P_2O_5
			10 » 0,02596 CO_2	0,6490 CO_2	13,178 CO_2
		Wässerige Lösung auf 250 ccm gebracht	25 » 0,3165 KCl + NaCl = 0,272 KCl	1,7100 K_2O	34,722 K_2O
			25 » 0,8968 K_2PtCl_6 = 0,0445 NaCl	0,2350 Na_2O	4,771 Na_2O
			80 » 0,0017 CaO	0,0053 CaO	0,107 CaO
		Zu den folgenden Bestimmungen wurden 1,581 g Reinasche verwendet.			
		In Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich = 36,655 %		0,0258 g SiO_2	0,0803 g SiO_2	1,610 g SiO_2
				0,0955 CaO	0,2973 CaO	6,036 CaO
			0,1422 g $Mg_2P_2O_7$	0,0510 MgO	0,1588 MgO	2,224 MgO
			0,1794 $Mg_2P_2O_7$	0,1147 P_2O_5	0,3571 P_2O_5	7,249 P_2O_5
				0,1080 CaO	0,3363 CaO	6,828 CaO
			0,0546 $Mg_2P_2O_7$	0,0197 MgO	0,0613 MgO	1,244 MgO
			0,0485 $Mg_2P_2O_7$	0,0310 P_2O_5	0,0965 P_2O_5	1,959 P_2O_5
				0,01575 Fe_2O_3	0,0496 Fe_2O_3	0,995 Fe_2O_3
				0,0092 CaO	0,0286 CaO	0,580 CaO
					0,343 CO_2	6,930 CO_2
						100,579

Tabelle X.

Analytische Belege für die Aschenanalysen.

					12,1061 g Reinasche enthalten	Auf 100 Theile Reinasche berechnet
				250 ccm geben		
Rohasche = 12,2957 g	In Salzsäure unlöslich = 0,1896 g also Reinasche = 12,1061 g	In Wasser löslich = 55,054 % Wässerige Lösung auf 250 ccm gebracht	10 ccm gaben	0,0422 HCl	1,0556 g HCl	1,0556 g HCl	8,719 g HCl
			20 »	0,1141 $BaSO_4$ = 0,03879 SO_3	0,4849 SO_3	0,4849 SO_3	4,005 SO_3
			25 »	0,0021 $Mg_2P_2O_7$ = 0,0134 P_2O_5	0,0134 P_2O_5	0,0134 P_2O_5	0,110 P_2O_5
			10 »	0,0447 CO_2	1,1183 CO_2	1,1183 CO_2	9,237 CO_2
			20 »	0,5222 KCl + NaCl = 0,4213 KCl 1,389 K_2PtCl_6 = 0,1009 NaCl	3,3170 K_2O 0,6670 Na_2O	3,3170 K_2O 0,6670 Na_2O	27,399 K_2O 5,509 Na_2O
			100 »	0,0037 CaO	0,0092 CaO	0,0092 CaO	0,075 CaO
			Zu den folgenden Bestimmungen wurden 2,1065 g Reinasche verwendet.				
		In Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich = 45,930 %			0,0324 g SiO_2	0,1864 g SiO_2	1,540 g SiO_2
			0,0008 MnS		0,0020 Mn_2O_3	0,0114 Mn_2O_3	0,094 Mn_2O_3
					0,1703 CaO	0,9787 CaO	8,084 CaO
			0,3147 $Mg_2P_2O_7$		0,1133 MgO	0,6511 MgO	5,378 MgO
			0,3126 $Mg_2P_2O_7$		0,1997 P_2O_5	1,1476 P_2O_5	9,479 P_2O_5
					0,1290 CaO	0,7413 CaO	6,123 CaO
			0,1278 $Mg_2P_2O_7$		0,0460 MgO	0,2643 MgO	2,183 MgO
			0,0485 $Mg_2P_2O_7$		0,0310 P_2O_5	0,1781 P_2O_5	1,471 P_2O_5
					0,0181 Fe_2O_3	0,1040 Fe_2O_3	0,850 Fe_2O_3
					0,0157 CaO	0,0902 CaO	0,745 CaO
			0,003 Mn_3O_4		0,0020 Mn_2O_3	0,0115 Mn_2O_3	0,094 Mn_2O_3
						1,2033 CO_2	9,939 CO_2
							101,035

Tabelle XI.

Analytische Beläge für die Aschenanalysen.

					Auf 1,567 g Reinasche berechnet	Auf 100 Theile Reinasche berechnet
				250 ccm geben		
Rohasche = 1,866 g	In Salzsäure unlöslich = 0,299 g also Reinasche = 1,567 g	In Wasser löslich = 10,442 % Wässerige Lösung auf 250 ccm gebracht	25 ccm gaben 0,00091 HCl	0,00910 g HCl	0,00910 g HCl	0,580 g HCl
			25 » 0,01493 $BaSO_4$ = 0,005076 SO_3	0,05076 SO_3	0,05076 SO_3	3,240 SO_3
			10 » 0,0004875 CO_2	0,01218 CO_2	0,01218 CO_2	0,777 CO_2
			25 » 0,0149 KCl + NaCl = 0,0127 KCl	0,08000 K_2O	0,08000 K_2O	5,105 K_2O
			25 » 0,0416 K_2PtCl_6 = 0,0022 NaCl	0,01160 Na_2O	0,01160 Na_2O	0,740 Na_2O
			Zu den folgenden Bestimmungen wurden 1,3002 g Reinasche verwendet.			
		In Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich = 90,893 %		0,03420 g SiO_2	0,0412 g SiO_2	2,629 g SiO_2
			0,0050 MnS	0,00900 Mn_2O_3	0,0108 Mn_2O_3	0,689 Mn_2O_3
				0,10770 CaO	0,1298 CaO	8,283 CaO
			0,2112 $Mg_2P_2O_7$	0,07603 MgO	0,0916 MgO	5,845 MgO
			0,5349 $Mg_2P_2O_7$	0,34180 P_2O_5	0,4119 P_2O_5	26,285 P_2O_5
				0,34200 CaO	0,4121 CaO	26,298 CaO
			0,1236 $Mg_2P_2O_7$	0,04449 MgO	0,0536 MgO	3,420 MgO
			0,0625 $Mg_2P_2O_7$	0,03990 P_2O_5	0,0480 P_2O_5	3,063 P_2O_5
				0,02887 Fe_2O_3	0,0348 Fe_2O_3	2,220 Fe_2O_3
			0,0040 Mn_3O_4	0,00270 Mn_2O_3	0,0032 Mn_2O_3	0,204 Mn_2O_3
				0,00720 CaO	0,0086 CaO	0,548 CaO
				0,00367 MgO	0,0044 MgO	0,280 MgO
					0,1744 CO_2	11,129 CO_2
						101,335

Tabelle XII.

Analytische Beläge für die Aschenanalysen.

					Auf 1,996 g Reinasche berechnet	Auf 100 Theile Reinasche berechnet
				250 ccm geben		
Rohasche = 2,561 g	In Salzsäure unlöslich = 0,565 g also Reinasche — 1,996 g	In Wasser löslich = 13,98 % Wässerige Lösung auf 250 ccm gebracht	25 ccm gaben 0,00181 HCl	0,0181 g HCl	0,0181 g HCl	0,906 g HCl
			25 » 0,02206 $BaSO_4$ = 0,0075 SO_3 . . .	0,0750 SO_3	0,0750 SO_3	3,757 SO_3
			10 » 0,00105 CO_2	0,0264 CO_2	0,0264 CO_2	1,322 CO_2
			40 » { 0,0414 KCl + NaCl = 0,0363 KCl 0,119 K_2PtCl_6 = 0,0051 NaCl . .	0,1428 K_2O 0,0168 Na_2O	0,1428 K_2O 0,0168 Na_2O	7,154 K_2O 0,841 Na_2O
		In Wasser unlöslich, in Salzsäure löslich = 85,694 %	Zu den folgenden Bestimmungen wurden 1,501 g Reinasche verwendet.			
				0,0220 g SiO_2	0,02923 g SiO_2	1,464 g SiO_2
			0,0018 g MnS	0,0032 Mn_2O_3	0,00425 Mn_2O_3	0,212 Mn_2O_3
				0,0815 CaO	0,10831 CaO	5,426 CaO
			0,2900 $Mg_2P_2O_7$	0,1044 MgO	0,13870 MgO	6,948 MgO
			0,2012 $Mg_2P_2O_7$	0,3857 P_2O_5	0,51272 P_2O_5	25,700 P_2O_5
				0,3577 CaO	0,47538 CaO	23,816 CaO
			0,1959 $Mg_2P_2O_7$	0,0705 MgO	0,09372 MgO	4,698 MgO
			0,1188 $Mg_2P_2O_7$	0,0759 P_2O_5	0,10087 P_2O_5	5,053 P_2O_5
				0,0280 Fe_2O_3	0,03721 Fe_2O_3	1,864 Fe_2O_3
				0,0273 CaO	0,03628 CaO	1,817 CaO
					0,17358 CO_2	8,696 CO_2
						99,674